

ABSTRACT ATTACHED

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-65412

(43) 公開日 平成6年(1994)3月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/08	C E P	9268-4F		
C 0 8 L 1/00	L A J	7415-4J		

審査請求 未請求 請求項の数4 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-131902

(22) 出願日 平成5年(1993)6月2日

(31) 優先権主張番号 特願平4-154953

(32) 優先日 平4(1992)6月15日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000115980

レンゴー株式会社

大阪府大阪市福島区大開4丁目1番186号

(72) 発明者 藤田 真夫

福井県坂井郡金津町自由ヶ丘1丁目8番10

号 レンゴー株式会社福井研究所内

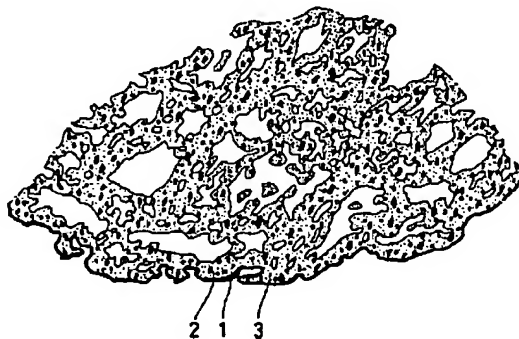
(74) 代理人 弁理士 鎌田 文二 (外2名)

(54) 【発明の名称】 揮散性薬剤含有多孔質セルロースとその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 揮散性成分を、水中や温水中、あるいは空気中に、長期間に亘って徐々に放出させることができ、しかもその放出量の調整が可能で、使用後の処分も安全かつ簡単に行なうことができる材料を得ること。

【構成】 ビスコースと、揮散性薬剤2と、酸分解性の発泡剤を混合した混合液を、凝固再生浴に供給し、凝固再生浴内において発泡剤を発生させながら、セルロースの凝固再生を行うことによって、揮散性薬剤含有多孔質セルロースを得る。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスコースと、揮散性薬剤と、酸分解性の発泡剤とを混合した混合液を、凝固再生浴に供給し、凝固再生浴内において発泡剤を発泡させながらセルロースの凝固再生を行うことを特徴とする揮散性薬剤含有多孔質セルロースの製造方法。

【請求項2】 請求項2記載の混合液に、補強繊維を混合してある揮散性薬剤含有多孔質セルロースの製造方法。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の製造方法によって得られる揮散性薬剤含有多孔質セルロース。

【請求項4】 揮散性薬剤が、香料、植物精油、植物精油中の薬効成分のいずれかである請求項3に記載の揮散性薬剤含有多孔質セルロース。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、香料等の揮散性薬剤を含有する多孔質セルロースとその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】香料等の揮散性薬剤は、香水、化粧品、石けん、浴剤、食品、防カビ剤、抗菌剤、鮮度保持剤、防虫剤等種々の分野で使用されている。

【0003】ところで、揮散性薬剤を使用する用途によっては、揮散性成分を、水中や温水中、あるいは空気中に、長期間に亘って徐々に放出するようにしたい場合がある。

【0004】従来、このような場合、アルミナ、ゼオライト、シリカゲル、ケイ酸カルシウム等の無機多孔質担体に揮散性薬剤を含浸加工したり、あるいはポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の合成樹脂に練り込んで種々の形状に成形したりする方法がとられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、揮散性薬剤を無機多孔質担体に含浸加工したものを、水中や温水中で使用すると、揮散性成分がすぐに流出してしまっ、長期間に亘って効果を持続できないという問題があった。

【0006】一方、揮散性薬剤を合成樹脂に練り込んだものは、水中や温水中、あるいは空気中で揮散性成分の放出が少なく、薬剤効果に乏しいという問題がある。

【0007】また、これらの方法では、揮散性成分の放出量を用途に応じて変化させることはできなかった。

【0008】さらに、無機多孔質担体を使用するものでは、使用後焼却処分が行なえないので、使用後の処分にも問題がある。

【0009】また、合成樹脂に練り込んだものでは、生分解性がないので、使用後の処分で二次公害を発生させるおそれがある。

2

【0010】そこで、この発明は、揮散性成分を、水中や温水中、あるいは空気中に、長期間に亘って徐々に放出させることができ、しかもその放出量の調整が可能で、使用後の処分も安全かつ簡単に行なうことができるようにしようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】この発明は、ビスコースと、揮散性薬剤と、酸分解性の発泡剤とを混合した混合液を、凝固再生浴に供給し、凝固再生浴内において発泡材を発泡させながらセルロースの凝固再生を行うことによって、揮散性薬剤含有多孔質セルロースを得るものである。

【0012】

【作用】セルロース多孔質体は、親水性であり、しかも多数の細孔を有するので、流体が内部に浸入して流体に揮散性成分が放出される。

【0013】また、セルロース多孔質体の細孔の大きさや容積を変化させることによって、流体の浸入量を調整することが可能であるから、揮散性成分の放出量を調整することができる。

【0014】また、揮散性薬剤はセルロース多孔質体の内部に保持されているので、薬剤自体の流出を防止することができ、長期に亘って効果が持続する。

【0015】

【実施例】この発明の揮散性薬剤含有多孔質セルロースを概念図で示すと図1のようになり、多数の細孔3を有するセルロース多孔質体1の内部に揮散性薬剤2を保持している。

【0016】上記多孔質体1の構造は、水等の流体が内部に浸入しやすい構造であればよく、細孔容積は0.1cc/g以上が好ましい。これは、0.1cc/g以下の場合には、揮散性薬剤の種類にもよるが、一般的に薬剤成分の放出が遅すぎて実用的でないからである。

【0017】揮散性薬剤2は、特に制限はなく、香料の場合天然香料、合成香料、調合香料や単離香料が使われる。また、分類上香料と区別しにくいものもあるが、ヒバ油、シダー油、ヒノキ油、クスノキ油、カラシ油などの植物精油やそれらの精油から薬効成分を精製単離したヒノキチオール、カンファー、イソチオシアネートなどや更にこれらの薬効成分を合成したものなどを使用することができる。

【0018】なお、ここでは、フレーバー、フレグランスとして使用するものが香料であり、防カビ、抗菌、防虫の効果や森林浴の効果いわゆるフィトンチッドの効果を期待するものを植物精油と表わす。

【0019】また、セルロースと揮散性薬剤2との配合比は、薬剤の種類や目的に応じて適宜選択すればよいが、香料の場合は、大体セルロース1重量部に対して0.1から2重量部である。これは、0.1以下では香りが弱くて実用的でないし、2以上では製造しにくくな

る。

【0020】上記多孔質体を形成するセルロースに、補強繊維、例えば、レーヨン、ポリエステル、ビニロン、木材パルプ、麻、ポリプロピレン、ナイロンなどを混在させてもよい。補強繊維としては、通常はビスコースとの混合性、接着性の良さを考慮して、レーヨン、ビニロン、木材パルプ、麻などが用いられる。

【0021】この発明の揮散性薬剤含有多孔質セルロースの形態としては、ビーズ、シート、ブロック、あるいは不織布又は紙等の基材との積層品等があり、カラムやカセットに詰めて液体や空気を通す型式でも、紙や不織布などで包装して使用する型式でも、シート状やブロック状やビーズ状のまま使用する型式でも使用することができる。

【0022】用途としてはシャワーや風呂などで温水中へ芳香を付与したり事務室、部屋などの芳香消臭剤、エアコンのフィルターなどとして空気への芳香付与及び除菌などあるいは食品鮮度保持剤、食品の防カビ剤、抗菌剤、皮革製品の防カビ剤などに使用することができる。

【0023】この発明の揮散性薬剤含有多孔質セルロースは、次のようにして製造することができる。

【0024】まず、ビスコースと、揮散性薬剤と、酸分解性の発泡剤とを混合した混合液を作成する。また、補強繊維をセルロースに混入する場合には、この混合液に補強繊維を混合しておく。

【0025】次いで、上記の混合液を凝固再生浴に供給し、凝固再生浴内においてセルロースの凝固再生と発泡剤による酸分解を同時に行い、その後必要に応じて脱硫、漂白、水洗、乾燥を行う。

【0026】上記の混合液を凝固再生浴に供給する場合、混合液をノズルから液滴状で供給すると、粒状、即ち、多孔質セルロースのビーズが得られる。また、混合液をスリットから押し出し、シート状で凝固再生浴に供給すると、シート状の多孔質セルロースが得られる。また、上記混合液をロールコーター等で、不織布、紙、織布等の基材上にコートするか、含浸させて、それから凝固再生浴に供給すると、多孔質セルロースと基材との積層品が得られる。また、混合液をブロック状にして凝固再生浴に供給すると、ブロック状の多孔質セルロースが得られる。

【0027】この発明において使用するビスコースとしては、木材パルプを原料とした通常工業的に製造されたものを使用することができる。

【0028】使用するビスコースは例えば次のような性質を持つ。セルロース濃度が3~15重量%（以下wt%で表す）、好ましくは4wt%~10wt%である。塩化アンモニウム価は3~12好ましくは4~9である。アルカリ濃度は苛性ソーダとして2~15wt%、好ましくは5~13wt%である。

【0029】ビスコースの粘度は20℃において50セ

ンチポイズ~10,000センチポイズ好ましくは100センチポイズ~7,000センチポイズである。

【0030】この際、セルロース濃度、塩化アンモニウム価及びアルカリ濃度が上記所定の範囲外となると、次のように望ましくない。即ちセルロース濃度が低い場合は、作成されたものの機械的強度が小さくなり、高い場合は液の粘度が上昇し、ビーズを形成する場合にノズルからの吐出が均一でなくなり不揃いな粒子となる。塩化アンモニウム価が高い場合は作成された粒子の形状がいびつになり且つ一定しない。また低い場合は粒子表面の機械的強度が弱く攪拌中に表面が砕けて小さくなってしまふ。またアルカリ濃度が高い場合も粒子形状がいびつになり易く、低い場合表面が攪拌中に砕け易くなる。

【0031】上記発泡剤としては、価格とビスコース中での安定性を考慮すると、炭酸カルシウムを使用することが好ましい。

【0032】使用する炭酸カルシウムは特に制限はなく、軽質炭酸カルシウムでも重質炭酸カルシウムでも構わない。通常混合のしやすさやノズル詰まりなどの作業性の観点より平均粒径が1μm~20μmのものが使用される。

【0033】ビスコースと揮散性薬剤2と炭酸カルシウムとの混合は、攪拌機やニーダーによる攪拌で行い、攪拌中のビスコースへ活性炭粒子2と炭酸カルシウム粉末とを直接加えても良いし、予め揮散性薬剤2と炭酸カルシウム粉末を水に分散させておいてその分散液を加えても構わない。

【0034】ビーズを形成する場合、加圧はノズルからの吐出圧が変動しにくいものであるかぎりどのような方法でも構わないが、ギヤーポンプによる加圧とエア一圧による加圧が工業的に有利である。加圧の際の圧力は、ノズルより上記混合液を吐出できる圧力でよい。

【0035】セルロースの凝固再生と発泡剤である炭酸カルシウムの酸分解を行う凝固再生剤としては塩酸、リン酸、炭酸、硫酸等の無機酸が使われるが塩酸が好ましい。凝固再生浴は1個ではなく複数個設置して直列に又は並列に使用する方が生産性の観点から有利であるばかりでなく、各凝固再生浴の条件を変化させておけば、1個の浴で作成したものとは異なる内部空隙構造を持った粒子を製造可能である点からも有利である。凝固再生浴中酸の濃度は塩酸の場合で通常10g/l~90g/lより好ましくは15g/l~70g/l浴中の塩の濃度は塩化カルシウムと塩化ナトリウムの割合で、2つの合計が0~400g/lより好ましくは100~200g/lである。凝固再生浴温は通常10~50℃であり、より好ましくは20~40℃である。

【0036】〔実験例1〕セルロース濃度9.1%、アルカリ濃度6.3%のセロハン製造用ビスコース200gと炭酸カルシウム（日東粉化工業製、SS⁺30）45gと水67gとリモネン4gを11ピーカーに入れて

5

攪拌機で1時間攪拌を行なって混合液を作成する。

【0037】この混合液をポンプで加圧して口径0.5mmの注射針より吐出して、凝固再生浴中に液滴状で滴下した。

【0038】凝固再生浴は、塩酸濃度が70g/l、温度は20℃であった。

【0039】この後、1時間攪拌して5lビーカーに移し、大過剰の水で洗浄して揮散性薬剤として香料を含有する多孔質セルロースのビーズを得た。

【0040】得られたビーズ（水膨潤状態で平均粒子径2~3mm）の孔構造等について、水銀ポロシメータで測定したところ、全細孔のうち、0.1μmより大きい細孔の占める割合は96%であり、細孔容積は3.5cc/gであった。

【0041】〔実験例2〕セルロース濃度9.1%、アルカリ濃度6.3%のセロハン製造用ビスコース200gと炭酸カルシウム（日東粉化工業製、SS'30）90gと水67gとリモネン4gを1lビーカーに入れて攪拌機で1時間攪拌を行なって混合液を作成する。

【0042】この混合液をポンプで加圧して口径0.5mmの注射針より吐出して、凝固再生浴中に液滴状で滴下した。

【0043】凝固再生浴は塩酸濃度が70g/l、温度は20℃であった。

【0044】この後、1時間攪拌して5lビーカーに移し、大過剰の水で洗浄して揮散性薬剤として香料を含有する多孔質セルロースのビーズを得た。

【0045】得られたビーズ（水膨潤状態で平均粒子径2~3mm）の孔構造等について、水銀ポロシメータで測定したところ、全細孔のうち、0.1μmより大きい細孔の占める割合は99%であり、細孔容積は5.5cc/gであった。

【0046】〔比較例1〕炭酸カルシウムを混合しないで、その他は実施例1と同様にして粒径1~2.5mmφのセルロースのビーズを得た。このものについて、水銀ポロシメータで測定したところ、全細孔のうち、0.1μmより大きい細孔の占める割合は1%であり、細孔容積は0.05cc/gであった。

【0047】〔比較例2〕市販のケイ酸カルシウム粒子（5mmφ）にリモネンを2.0g/gの割合担持させた。

【0048】〔比較例3〕リモネンを混合しないで、その他は実施例2と同様にして多孔質セルロースのビーズを作製し、このものにリモネンを2.5g/gの割合で担持させた。

【0049】〔効果試験〕実験例1、2及び比較例1~3によって得られた試料をそれぞれ1gづつかセットに充填し、このカセットを40℃、10l/minのシャワー出口に取付けてリモネンの放出試験を行なった。分析は経時的に試料をホモジナイザーで碎いて溶媒でリモ

6

ネンを抽出することにより行なった。その結果は、図2のグラフに示すとおりであり、実験例1、2のものは、適度の香料成分の放出が長時間に亘って持続しているのに比し、比較例1のものは香料成分の放出が非常に少なく、また、比較例2及び3のものは香料成分の放出が極めて短時間で行なわれる。

【0050】実験例1、2及び比較例1~3によって得られた試料をそれぞれ乾燥状態で1gづつかセットに充填し、このカセットを40℃の温風ラインに取付け、1m³/minの割合でカセット中を温風が通過するように設定して温風によるリモネン放出試験を行った。

【0051】温風ラインはブロアーと加温器とダクトを組合せて作成し、試験は20℃、65%RHの恒温、恒湿室内にて行った。また、放出量は試料の重量を経日的に測定して算出した。

【0052】その結果は図3のグラフに示す通りである。これからわかるように図2とほぼ同じ傾向であり、実験例1、2のものは香料成分の放出量がほぼ一定の割合で長時間持続していることがわかる。

【0053】〔実験例3〕セルロース濃度9.1%、アルカリ濃度6.3%のセロハン製造用ビスコース200gと炭酸カルシウム（日東粉化工業製、SS'30）18gと水67gとローズ油系統の香料4gを1lビーカーに入れて攪拌機で1時間攪拌を行なって混合液を作成する。

【0054】この混合液をポンプで加圧して口径0.5mmの注射針より吐出して、凝固再生浴中に液滴状で滴下した。

【0055】凝固再生浴は、塩酸濃度が70g/l、温度は20℃であった。

【0056】この後、1時間攪拌して5lビーカーに移し、大過剰の水で洗浄して揮散性薬剤として香料を含有する多孔質セルロースのビーズを得た。

【0057】得られたビーズ（水膨潤状態で平均粒子径2~3mm）の孔構造等について、水銀ポロシメータで測定したところ、全細孔のうち、0.1μmより大きい細孔の占める割合は96%であり、細孔容積は3.6cc/gであった。

【0058】〔実験例4〕セルロース濃度9.1%、アルカリ濃度6.3%のセロハン製造用ビスコース200gと炭酸カルシウム（日東粉化工業製、SS'30）54gと水67gとローズ油系統の香料4gを1lビーカーに入れて攪拌機で1時間攪拌を行なって混合液を作成する。

【0059】この混合液をポンプで加圧して口径0.5mmの注射針より吐出して、凝固再生浴中に液滴状で滴下した。

【0060】凝固再生浴は塩酸濃度が70g/l、温度は20℃であった。

【0061】この後、1時間攪拌して5lビーカーに移

し、大過剰の水で洗浄して揮散性薬剤として香料を含有する多孔質セルロースのビーズを得た。

【0062】得られたビーズ（水膨潤状態で平均粒子径2〜3mm）の孔構造等について、水銀ポロシメータで測定したところ、全細孔のうち、0.1μmより大きい細孔の占める割合は97%であり、細孔容積は4.8cc/gであった。

【0063】【比較例4】市販のケイ酸カルシウム粒子（5mmφ）にローズ油系統の香料を2.1g/gの割合で担持させた。

【0064】【比較例5】酢酸ビニル20%のEVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体）樹脂に重量で30%のローズ油系統の香料を練り込んで、30mmφの粒子を作製した。

【0065】【効果試験】実験例3、4及び比較例4、5によって得られた試料をそれぞれ1gづつかセットに充填し、このカセットを40℃、10l/minのシャワー出口に取付けてローズ油系統の香料の放出試験を行った。分析は経時的に試料をホモジナイザーで碎いて溶媒でローズ油系統の香料を抽出することにより行なった。その結果は、図4のグラフに示すとおりであり、実験例3、4のものは、適度の香料成分の放出が長時間に亘って持続しているのに比し、比較例5のものは香料成分の放出が非常に少なく、また、比較例4のものは香料成分の放出が極めて短時間で終わる。

【0066】【実験例5】リモネン4gの代りに市販のヒバ油8gを使用した以外は実験例1と同じ製法で揮散性薬剤としてヒバ油を含有する多孔質セルロースのビーズを得た。得られたビーズは水膨潤状態で平均粒子径2.5m/mであった。

【0067】【実験例6】リモネン4gの代りに市販のヒバ油8gを使用した以外は実験例2と同じ製法で揮散性薬剤としてヒバ油を含有する多孔質セルロースのビーズを得た。得られたビーズは水膨潤状態で平均粒子径2.6m/mであった。

【0068】【比較例6】市販のケイ酸カルシウム粒子（1.5m/mφ）にヒバ油を1.5g/gの割合で担持させた。

【0069】【比較例7】ローズ油系統の香料の代りにヒバ油を使用した以外は比較例5と同じ製法でヒバ油含有EVA粒子（3.0m/mφ）を得た。

【0070】【効果試験】実験例5、6、比較例6、7を使って前記の40℃温風を使用する効果試験を行った。その結果を図5に示す。これにより、この発明の実施品である実験例5と6のものが放出の持続性に優れており、製法の差で持続性に差がつけられる、つまり持続性の制御が可能ながわかる。

【0071】【実験例7】リモネン4gの代りに市販の

合成ヒノキチオール粉末1gを使用した以外は実験例1と同じ製法で揮散性薬剤としてヒノキチオールを含有する多孔質セルロースのビーズを得た。粒径は水膨潤状態で平均粒子径が2.8m/mであった。

【0072】【実験例8】リモネン4gの代りに市販の合成ヒノキチオール粉末1gを使用した以外は実験例2と同じ製法で揮散性薬剤としてヒノキチオールを含有する多孔質セルロースのビーズを得た。粒径は水膨潤状態で平均粒子径が2.7m/mであった。

10 【0073】【比較例8】合成ヒノキチオール0.5gを25ccのエタノールに溶かし、その中に20gの合成ゼオライト形成品（2m/mφ×5m/m長の円筒形）を投入し、ヒノキチオールのエタノール溶液を吸収させた。その後40℃の熱風乾燥器で2分間乾燥し、ヒノキチオールを含有する合成ゼオライトを得た。

【0074】【効果試験】実験例7、実験例8と比較例8を使って前記の40℃のシャワーを使用する効果試験を行った。その結果を図6に示す。これより明かなように、この発明の実施品である実験例7と8のものが放出の持続性に優れており、製法の差で持続性に差がつけられる、つまり持続性の制御が可能ながわかる。

【0075】

【発明の効果】以上のように、この発明の揮散性薬剤含有多孔質セルロースは、揮散性成分を、水中や温水中、あるいは空気中に長期間に亘って徐々に放出させることができるので、シャワーや風呂などで温水中へ芳香を付与したり、部屋などの芳香、消臭剤、エアコン空気の除菌、芳香付与や食品の鮮度保持、防カビ、抗菌、また皮革製品の防カビなどに好適に使用することができる。また、セルロース多孔質体の細孔の大きさや容積を変化させることによって香料成分の放出量を調整することができる。20

【0076】また、セルロースは、生分解性があり、また、焼却も可能であるから、使用後の処理が容易であり、二次公害を発生を防止できるという効果もある。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る揮散性薬剤含有多孔質セルロースの概念図

【図2】効果確認試験の結果を示す図表

【図3】効果確認試験の結果を示す図表

【図4】効果確認試験の結果を示す図表

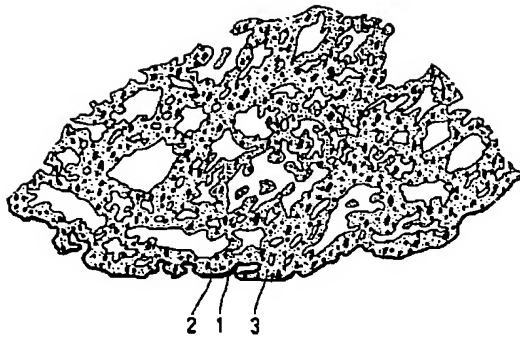
【図5】効果確認試験の結果を示す図表

【図6】効果確認試験の結果を示す図表

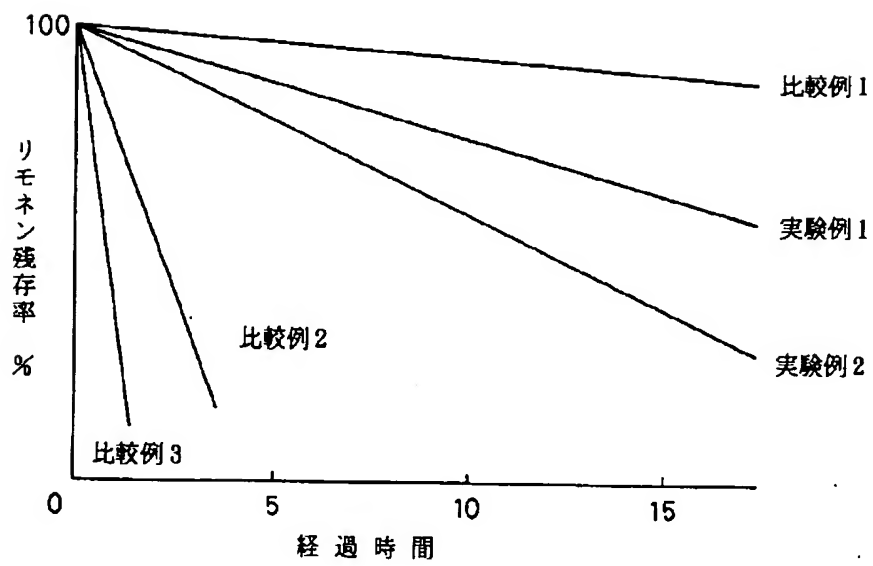
【符号の説明】

- 1 セルロース多孔質体
- 2 揮散性薬剤
- 3 細孔

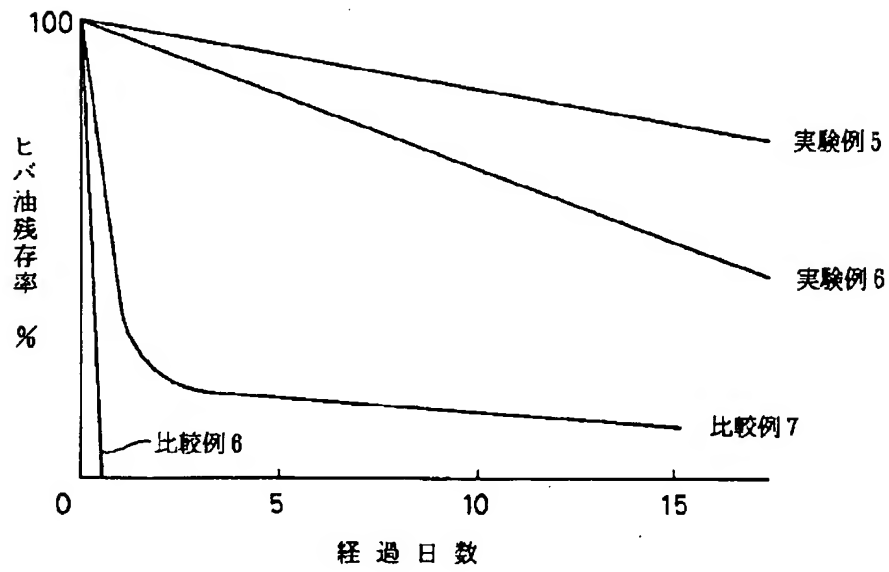
【図1】



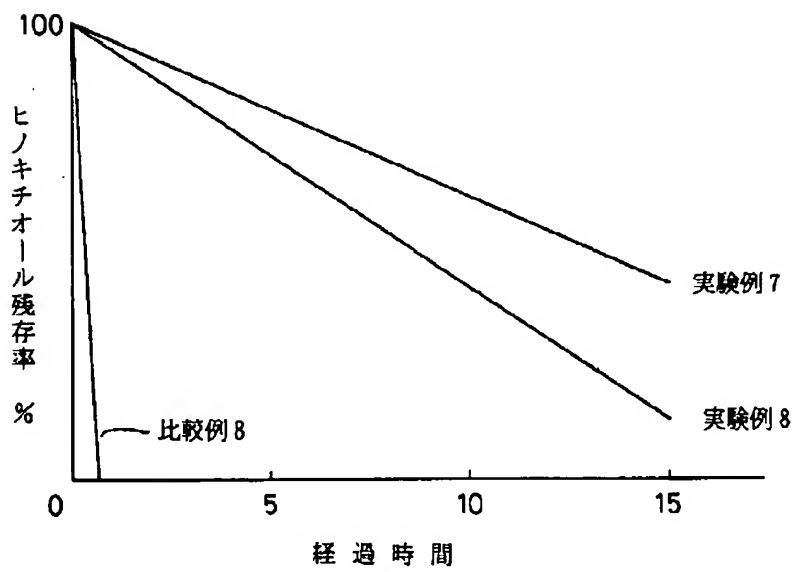
【図2】



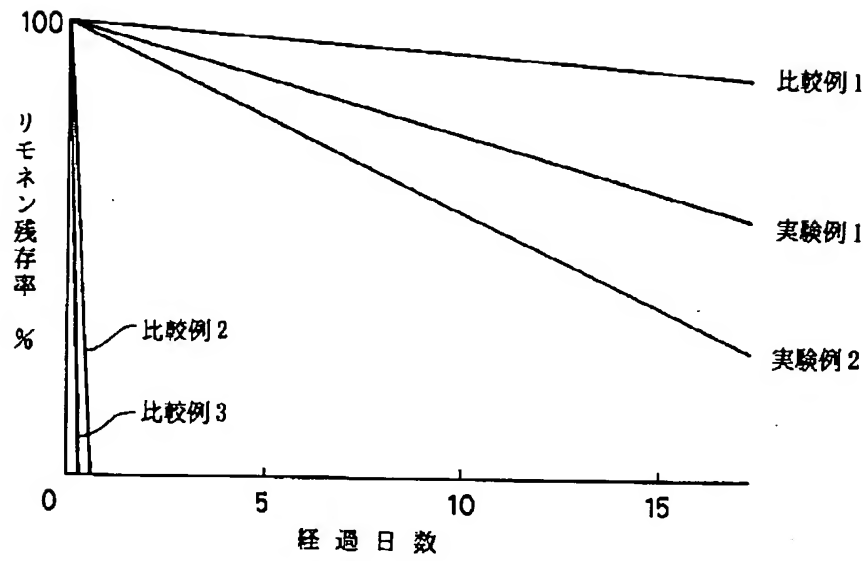
【図5】



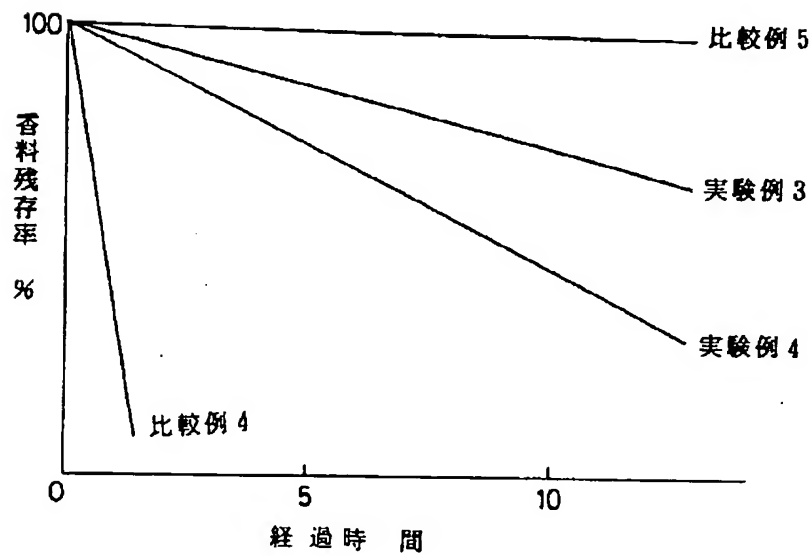
【図6】



【図3】



【図4】



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06065412 A**

(43) Date of publication of application: **08.03.94**

(51) Int. Cl. **C08J 9/08**
C08L 1/00

(21) Application number: **05131902**

(22) Date of filing: **02.06.93**

(30) Priority: **15.06.92 JP 04154953**

(71) Applicant: **RENGO CO LTD**

(72) Inventor: **FUJITA MASAO**

**(54) VOLATILE CHEMICAL AGENT-CONTAINING
POROUS CELLULOSE AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the subject porous cellulose capable of sustainedly releasing a volatile component therein into water, warm water or air for a long period of time, also capable of controlling the amount of its release, and disposable safely and easily after use.

CONSTITUTION: A mixed liquor comprising viscose, a volatile chemical agent 2 and a foaming agent decomposable by an acid, is fed into a coagulating-regenerating bath where coagulation and regeneration process is carried out for cellulose while generating a gas through decomposition of the foaming agent, thus obtaining the objective volatile chemical agent-contg. porous cellulose.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



THIS PAGE BLANK (USPTO)